

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-294283  
(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.CI. H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/58

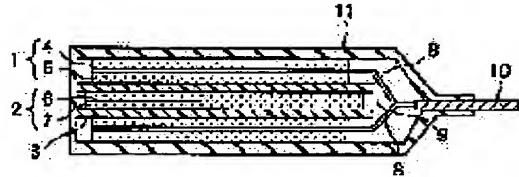
(21)Application number : 11-096481 (71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD  
(22)Date of filing : 02.04.1999 (72)Inventor : FUJIWARA AIICHIRO

## (54) POLYMER LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polymer lithium secondary battery capable of maintaining an excellent charge and discharge cycle life while enhancing packing density of a negative electrode.

**SOLUTION:** This polymer lithium secondary battery is equipped with a negative electrode 2 containing a mesophase-pitch carbon fabric of graphite occluding and discharging an lithium ion and having an average fabric diameter of 2-40  $\mu\text{m}$ , an average fabric length of 10-100  $\mu\text{m}$  and a specific surface ratio of 0.5-2.5 m<sup>2</sup>/g, and a particulate carbon material of graphite occluding and discharging carbon black and/or an lithium ion and having a 50% particle diameter D<sub>50</sub> of 2.0-25  $\mu$ , and a specific surface ratio of 0.5-20.0 m<sup>2</sup>/g.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-294283

(P2000-294283A)

(43)公開日 平成12年10月20日 (2000.10.20)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
 H 01 M 10/40  
 4/02  
 4/58

識別記号

F I  
 H 01 M 10/40  
 4/02  
 4/58

テマコード(参考)  
 B 5 H 0 0 3  
 D 5 H 0 1 4  
 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全8頁)

(21)出願番号 特願平11-96481

(22)出願日 平成11年4月2日(1999.4.2)

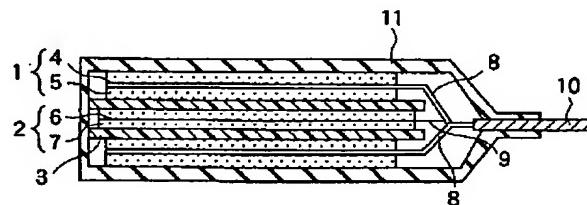
(71)出願人 000003539  
 東芝電池株式会社  
 東京都品川区南品川3丁目4番10号  
 (72)発明者 藤原 愛一郎  
 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
 電池株式会社内  
 (74)代理人 100058479  
 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 ポリマーリチウム二次電池

## (57)【要約】

【課題】 負極の充填密度を向上させつつ、優れた充放電サイクル寿命を維持することが可能なポリマーリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出し、平均繊維径が2~40μmで、平均繊維長が10~100μmで、かつ比表面積が0.5~2.5m<sup>2</sup>/gである黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維と、カーボンブラック及び/またはリチウムイオンを吸蔵・放出し、50%粒径D<sub>50</sub>が2.0~25μmで、かつ比表面積が0.5~2.0m<sup>2</sup>/gである黒鉛系粒状炭素材料とを含む負極2を備えることを特徴とする。



最終頁に続く

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出し、平均纖維径が2～40μmで、平均纖維長が10～100μmで、かつ比表面積が0.5～2.5m<sup>2</sup>/gである黒鉛系メソフェーズピッチ炭素纖維と、カーボンブラック及び／またはリチウムイオンを吸蔵・放出し、50%粒径D<sub>50</sub>が2.0～25μmで、かつ比表面積が0.5～20.0m<sup>2</sup>/gである黒鉛系粒状炭素材料とを含む負極を備えることを特徴とするポリマーリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、負極を改良したポリマーリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な非水電解液二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質として含む正極と、非水電解液とを具備したリチウム二次電池が知られている。

【0003】 また、最近では負極に例えばコークス、黒鉛、炭素纖維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含むものを用い、正極としてリチウムコバルト酸化物やリチウムマンガン酸化物を含むものを用いるリチウムイオン二次電池の開発、商品化が活発に行われている。

【0004】 ところで、二次電池のさらなる軽量化及び小型化を目的としてポリマーリチウム二次電池が開発されている。このポリマーリチウム二次電池は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される電解質層とを一体化したものから主になる発電要素を具備する。正極、負極及び電解質層は、非水電解液及びこの電解液を保持する機能を有するポリマーをそれぞれ含む。このポリマーは、前述したように非水電解液を保持するほかに、正極と負極と電解質層とを一体化させる役割を担っている。具体的には、前記ポリマーとして、ビニリデンフロライド(VdF)ーへキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体が用いられている。

【0005】 このポリマーリチウム二次電池の負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料、非水電解液及びこの非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む負極層が集電体に積層された構造を有する。前述したリチウムイオンを吸蔵・放出する材料には、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料が用いられている。ポリマーリチウム二次電池の負極にリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料を用いることによって、リチウムデンドライトの析出が抑制され、負極特性が改善されるため、二次電池の安全性及び充放電サイクル寿命が向上され

る。リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料としては、例えは、メソフェーズ系炭素纖維のような炭素纖維か、もしくはメソフェーズ系炭素粒子のような炭素粒子が用いられている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、炭素纖維または炭素粒子をリチウムイオンを吸蔵・放出する材料として含む負極は、容量を向上させるためにそれらを単独で用いて充填密度を高めようとすると、材料の構造を傷めたり、電極の柔軟性が低下したり、十分な充填密度が得られなかったりする。負極に含まれる炭素纖維もしくは炭素粒子は、充放電反応に伴いリチウムイオンが炭素層間へ挿入・脱離する際に膨張・収縮する。従つて、負極の柔軟性が低下すると、充放電サイクルの進行に伴って炭素纖維(炭素粒子)の膨張・収縮が繰り返されることで負極電極層内の微細構造が徐々に崩壊し、結果的に二次電池の充放電サイクル寿命が短くなるという問題点を生じる。また、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料として炭素纖維のみを用いる負極の充填密度を向上させると、負極の柔軟性が低下するばかりか、炭素纖維同士が接触して折れやすいため、炭素纖維の端面部分が増えて比表面積が増加し、非水電解液との間で副反応(例えは、ガス発生)が生じやすくなるという問題点が生じる。

【0007】 本発明は、高容量で、優れた充放電サイクル寿命を維持するポリマーリチウム二次電池を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るポリマーリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出し、平均纖維径が2～40μmで、平均纖維長が10～100μmで、かつ比表面積が0.5～2.5m<sup>2</sup>/gである黒鉛系メソフェーズピッチ炭素纖維と、カーボンブラック及び／またはリチウムイオンを吸蔵・放出し、50%粒径D<sub>50</sub>が2.0～25μmで、かつ比表面積が0.5～20.0m<sup>2</sup>/gである黒鉛系粒状炭素材料とを含む負極を備えることを特徴とするものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に係るポリマーリチウム二次電池の一例を図1を参照して説明する。

【0010】 すなわち、ポリマーリチウム二次電池は、正極1と、負極2と、前記正極1及び前記負極2の間に配置される電解質層3とが一体化されたものから主になる発電要素を備える。前記正極1は、集電体4の両面に正極層5が担持された構造を有する。一方、前記負極2は、集電体6の両面に負極層7が担持された構造を有する。帯状の正極端子8は、前記各正極1の集電体4を帯状に延出したものである。一方、帯状の負極端子9は、前記負極2の集電体6を帯状に延出したものである。正極リード10は、前記2つの正極端子8と接続されてい

る。負極リード（図示しない）は、前記負極端子9と接続されている。このような構成の発電要素は、例えば水分や空気等に対してバリア機能を有するフィルム材料からなる外装材11内に前記正極リード10及び前記負極リードが前記外装材11から延出した状態で密封されている。

【0011】前記ポリマーリチウム二次電池の正極、負極及び電解質層としては、例えば、以下に説明するもの用いることができる。

#### 【0012】1) 正極

この正極は、正極活物質、非水電解液及びこの非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む正極層が集電体に担持された構造を有する。

【0013】前記正極活物質としては、種々の酸化物（例えばLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などのリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、例えばLiNiO<sub>2</sub>などのリチウム含有ニッケル酸化物、例えばLiCoO<sub>2</sub>などのリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなど）や、カルコゲン化合物（例えば、二硫化チタン、二硫化モリブデンなど）等を挙げることができる。中でも、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが好ましい。

【0014】前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0015】前記非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用しても良い。

【0016】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウ四フッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)等のリチウム塩を挙げができる。

【0017】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.2mol/l～2mol/lとすることが望ましい。

【0018】前記非水電解液を保持する機能を有するポリマーは、さらに結着機能を有することが望ましい。非水電解液を保持する機能および結着機能を有するポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド誘導体、

ポリプロピレンオキサイド誘導体、前記誘導体を含むポリマー、ビニリデンフロライド(VdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体等を挙げることができる。中でも、VdF-HFP共重合体が好ましい。

【0019】前記正極は、導電性を向上する観点から導電性材料を含んでいてもよい。前記導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック（例えばアセチレンブラックなど）、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0020】前記集電体としては、例えば、アルミニウム製メッシュ、アルミニウム製エキスパンドメタルまたはアルミニウム製パンチドメタルのような多孔質構造を有するもの、あるいはアルミニウム箔のような金属箔等を用いることができる。なお、集電体として金属箔を用いる場合、集電体の片面のみに正極層を担持させることができ望ましい。また、前述した図1においては、集電体と正極端子と同じ材料から形成したが、互いに異なる材料から形成しても良い。

【0021】前記正極リードは、例えばアルミニウム箔から形成することができる。

#### 【0022】2) 負極

この負極は、負極活物質、非水電解液及びこの電解液を保持する機能を有するポリマーを含む負極層が集電体に担持された構造を有する。

【0023】前記負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出し、平均纖維径が2～40μmで、平均纖維長が10～100μmで、かつ比表面積が0.5～2.5m<sup>2</sup>/gである黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維と、カーボンブラック及び/またはリチウムイオンを吸蔵・放出し、50%粒径D<sub>50</sub>が2.0～25μmで、かつ比表面積が0.5～20.0m<sup>2</sup>/gである黒鉛系粒状炭素材料とを含む。

【0024】(1) 黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維 この黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維は、例えば、アルゴンガスや窒素ガスのような不活性ガス雰囲気において常圧または減圧下にて2800℃～3000℃の温度でメソフェーズピッチを焼成することにより作製される。かかる炭素繊維は、リチウムイオンの吸蔵・放出量が高いため、負極容量をより向上することができる。

【0025】前記黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維の平均纖維径を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。平均纖維径が40μmを越えると、負極の活物質充填密度を向上することが困難になる。平均纖維径が小さい方が充填密度の向上を図りやすいものの、平均纖維径を2μm未満にすると、非水電解液との反応面積が多くなるため、非水電解液との間で副反応が生じやすくなり、十分な充放電サイクル寿命が得られない。平均纖維径のより好ましい範囲は、4～20μmである。

【0026】前記黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維の平均繊維長を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。平均繊維長が $100\mu\text{m}$ を越えると、負極の活物質充填密度を向上することが困難になる。平均繊維長が短い方が充填密度の向上を図りやすいものの、平均繊維長を $10\mu\text{m}$ 未満にすると、非水電解液との反応面積が多くなるため、非水電解液との間で副反応が生じやすくなり、十分な充放電サイクル寿命が得られない。平均繊維長のより好ましい範囲は、 $20\sim60\mu\text{m}$ である。

【0027】前記黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維の比表面積を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。比表面積を $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 未満にすると、リチウムイオンの吸収・放出量が低下したり、後述する負極作製工程で用いるペーストの粘度を塗布及び製膜に最適な値に高めることが困難になるため、厚さが均一な負極を得られない。一方、比表面積が $2.5\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、負極表面で副反応が生じて自己放電による放電容量の大幅な低下を招いたり、ペースト中に前記炭素繊維を均一に分散させることができない。塗布性も悪く、負極における炭素繊維の分布に偏りが生じる。比表面積のより好ましい値は、 $0.7\sim1.8\text{m}^2/\text{g}$ である。なお、比表面積はBET法により測定される。

#### 【0028】(2) 黒鉛系粒状炭素材料

この黒鉛系粒状炭素材料は、例えば、有機高分子化合物（例えは、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等）を焼成することにより得られるもの、コーカスや、メソフェーズピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、または天然グラファイト等から形成することができる。中でも、アルゴンガスや窒素ガスのような不活性ガス雰囲気において常圧または減圧下にて $2800^\circ\text{C}\sim3000^\circ\text{C}$ の温度でメソフェーズピッチまたはコーカスを焼成して得られるものから形成されていることが好ましい。このような材料からなるある特定の粒径や比表面積を有する黒鉛系粒状炭素材料を用いると、負極の柔軟性をより高めることができるため、充放電サイクル寿命をより向上することができる。

【0029】前記黒鉛系粒状炭素材料の $50\%$ 粒径 $D_{50}$ を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。 $50\%$ 粒径 $D_{50}$ が $25\mu\text{m}$ を越えると、負極の活物質充填密度を向上することが困難になる。 $50\%$ 粒径 $D_{50}$ が小さい方が充填密度の向上を図りやすいものの、 $50\%$ 粒径 $D_{50}$ を $2.0\mu\text{m}$ 未満にすると、非水電解液との反応面積が多くなるため、非水電解液との間で副反応が生じやすくなる可能性があり、十分な充放電サイクル寿命が得られない恐れがある。 $50\%$ 粒径 $D_{50}$ の上限値のより好ましい値は、 $20\mu\text{m}$ である。一方、 $50\%$ 粒径 $D_{50}$ の下限値のより好ましい値は、 $3.0\mu\text{m}$ である。

#### 【0030】前記黒鉛系粒状炭素材料の比表面積を前記

範囲に規定するのは次のような理由によるものである。負極は、前記負極活物質及び前記ポリマーを含むペーストをシート化し、これを集電体に積層する工程か、もしくは前記負極活物質及び前記ポリマーを含むペーストを集電体に塗布する工程を経て作製される。黒鉛系粒状炭素材料の比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ より大きいと、ペースト中に均一に分散させることができない。塗布性も悪く、負極における分布が不均一になる。このため、負極特性が低下し、電池特性に悪影響を及ぼす。また、比表面積の下限値は、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ にする。これは、リチウムイオンの吸収・放出量が低下したり、あるいは負極ペーストの粘度を塗布及び製膜に最適な値に高めることが困難になって厚さが均一な負極を得られないためである。比表面積の上限値のより好ましい値は、 $16.0\text{m}^2/\text{g}$ である。また、比表面積の下限値のより好ましい値は、 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ である。なお、比表面積は、BET法により測定される。

【0031】前記黒鉛系粒状炭素材料の形状は、真球、ほぼ真球、もしくは鱗片状にすることができる。

#### 【0032】(3) カーボンブラック

このカーボンブラックとしては、生成方法や製造方法に特に制約がなく、例えはアセチレンブラック、ケッテンブラック、ファーネスブラック等を用いることができる。また、数種類のカーボンブラックを混合して用いても良い。

【0033】前述した黒鉛系粒状炭素材料及び／またはカーボンブラックは、前記黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維 $100$ 重量部に対して $2\sim20$ 重量部混合することが好ましい。これは次のような理由によるものである。混合比が $20$ 重量部を超えると、高い活物質充填密度を得られなくなる恐れがある。一方、混合比を $2$ 重量部未満にすると、混合させた効果が現れにくく、負極活物質の充填効率が悪く、黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維の破損や、負極の柔軟性の低下により長寿命を得られなくなる恐れがある。混合比のより好ましい範囲は、 $4\sim15$ 重量部である。

【0034】前記非水電解液及び前記非水電解液を保持する機能を有するポリマーとしては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。

【0035】前記集電体としては、例えは、銅製メッキ、銅製エキスパンドメタルまたは銅製パンチドメタルのような多孔質構造を有するもの、あるいは銅箔のような金属箔等を用いることができる。なお、集電体として金属箔を用いる場合、集電体の片面のみに負極層を担持させることが望ましい。また、前述した図1においては、集電体と負極端子と同じ材料から形成したが、互いに異なる材料から形成しても良い。

#### 【0036】3) 電解質層

この電解質層は、非水電解液及びこの電解液を保持する機能を有するポリマーを含むシートである。

【0037】前記非水電解液及び前記非水電解液を保持する機能を有するポリマーとしては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。

【0038】前記電解質層は、強度を更に向上させる観点から、酸化硅素粉末のような無機フィラーを添加しても良い。

【0039】本発明に係るポリマーリチウム二次電池は、例えば、以下に説明する方法で製造することができる。まず、非水電解液未含浸の正極、負極及び電解質層を以下に説明する方法で作製する。

【0040】非水電解液未含浸の正極は、例えば、活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマー、導電材料及び可塑剤をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより正極シートを作製し、得られた正極シートを例えば熱圧着により集電体に接着することにより作製される。また、前記ペーストを集電体に塗布することによって前記正極を作製しても良い。

【0041】非水電解液未含浸の負極は、例えば、活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び可塑剤をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより負極シートを作製し、得られた負極シートを例えば熱圧着により集電体に接着することにより作製される。また、前記ペーストを集電体に塗布することによって前記負極を作製しても良い。

【0042】非水電解液未含浸の電解質層は、例えば、無機フィラー、非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び可塑剤をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、成膜することにより作製される。

【0043】前記可塑剤は、非水電解液を保持する機能を有し、膨潤率が前述した特定の範囲であるポリマーとの相溶性に優れること、正負極及び電解質層の柔軟性を向上できること、熱圧着の際に前記ポリマーの溶融を促進できること、容易に除去されることという4つの性質を有しているものが良い。前記可塑剤としては、例えば、フタル酸ジブチル（D B P）、フタル酸ジメチル（D M P）、エチルフタリルエチルグリコレート（E P E G）等を挙げることができる。前記可塑剤には、前記種類のものから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

【0044】ひきつづき、非水電解液未含浸の正極と非水電解液未含浸の負極の間に非水電解液未含浸の電解質層を配置し、積層物を作製する。得られた積層物を熱圧着により一体化する。次いで、積層物から可塑剤を例えれば溶媒抽出により除去した後、非水電解液を含浸させ、例えば水分や空気等に対してバリア機能を有するフィルム材料からなる外装材により密封することにより本発明に係るポリマーリチウム二次電池が得られる。

【0045】以上詳述したように本発明に係るポリマーリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出し、

平均纖維径が2～40μmで、平均纖維長が10～100μmで、かつ比表面積が0.5～2.5m<sup>2</sup>/gである黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維と、カーボンブラック及び/またはリチウムイオンを吸蔵・放出し、50%粒径D<sub>50</sub>が2.0～25μmで、かつ比表面積が0.5～20.0m<sup>2</sup>/gである黒鉛系粒状炭素材料とを含む負極を備える。このような負極は、炭素繊維間の隙間に粒状炭素材料もしくはカーボンブラックを充填することができるため、炭素繊維の破損を防止し、柔軟性を確保しつつ、活物質充填密度を向上することができる。従って、前記負極によると、高い活物質充填密度を有しつつ、炭素材料と非水電解液との副反応を抑制することができると共に、充放電サイクルの進行に伴ってリチウムイオンの吸蔵・放出が繰り返されることで負極電極層内の微細構造が徐々に崩壊するのを抑えることができるため、高容量で、長寿命なポリマーリチウム二次電池を実現することができる。

【0046】また、前記黒鉛系粒状炭素材料及び/またはカーボンブラックと前記黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維とから負極活物質を構成する際に、前記黒鉛系粒状炭素材料及び/またはカーボンブラックを前記黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対して2～20重量部混合することによって、ポリマーリチウム二次電池の充放電サイクル寿命をより向上することができる。

#### 【0047】

【実施例】以下、本発明に係わる実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0048】（実施例1）

<非水電解液未含浸の正極の作製>活物質として組成式がLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で表されるリチウムマンガン複合酸化物5.6重量%と、カーボンブラックを5重量%と、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン（VdF-HFP）の共重合体粉末を1.7重量%と、フタル酸ジブチル（D B P）2.2重量%をアセトン中で混合し、ペーストを調製した。得られたペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム（P E Tフィルム）上に塗布し、シート化した。得られた正極シートをアルミニウム製エキスバンドメタルの両側に配置し、熱ロールプレスを施すことにより非水電解液未含浸の正極を作製した。なお、前記アルミニウム製エキスバンドメタルは、正極端子としての帯状の延出部を有する。

【0049】<非水電解液未含浸の負極の作製>メソフェーズピッチ炭素繊維を粉碎した後、2800℃で熱処理を施すことにより平均纖維径が8.0μmで、平均纖維長が20.0μmで、BET法による比表面積が1.1m<sup>2</sup>/gである黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維を得た。得られた黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対してアセチレンブラック0.5重量部添加し、この混合粉末5.8重量%と、VdF-HFPの共重

合体粉末17重量%と、DBP25重量%とをアセトン中で混合し、ペーストを調製した。得られたペーストをPETフィルム上に塗布し、シート化した。得られた負極シートを銅製エキスパンドメタルの両側に配置し、熱ロールプレスを施すことにより非水電解液未含浸の負極を作製した。なお、前記銅製エキスパンドメタルは、負極端子としての帯状の延出部を有する。

【0050】<電解質層の作製>酸化硅素粉末を33.3重量部と、VdF-HFPの共重合体粉末を22.2重量部と、DBP44.5重量部をアセトン中で混合し、ペースト状にした。得られたペーストをPETフィルム上に塗布し、シート化し、裁断することにより非水電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0051】<非水電解液の調製>エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)が体積比で2:1の割合で混合された非水溶媒に電解質としてのLiPF<sub>6</sub>をその濃度が1mol/lになるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0052】<電池組立>得られた非水電解液未含浸の正極、負極及び電解質層を(正極/電解質層/負極/電解質層/正極)の順に積層し、加熱した剛性ロールにて加熱圧着し、積層物を作製した。このような積層物をメタノール中に浸漬し、マグネチックスターラーで攪拌しながら放置することにより溶媒抽出を行った。この操作をメタノール中のDBPの濃度が20ppm以下になるまで繰り返し行うことにより前記積層物からDBPを除去した。

【0053】前記正極の正極端子に帯状アルミニウム箔からなる正極リードを接続した。また、前記負極の負極端子に帯状銅箔からなる負極リードを接続した。

【0054】次いで、前記積層物を前記非水電解液に浸漬した。得られた発電要素を熱可塑性樹脂層/アルミニウム箔/樹脂層からなるラミネートフィルム(外装材)で正負極リードがこのフィルムから延出するように被覆し、開口部を熱融着することにより、前述した図1に示す構造を有するポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0055】(実施例2) 非水電解液未含浸の負極の作製において、アセチレンブラックの配合比を黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対して4.0重量部にすること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0056】(実施例3) 非水電解液未含浸の負極の作製において、アセチレンブラックの配合比を黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対して10.0重量部にすること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0057】(実施例4) 非水電解液未含浸の負極の作製において、アセチレンブラックの配合比を黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対して20.0重量部にすること以外は、前述した実施例1と同様にし

てポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0058】(実施例5) 非水電解液未含浸の負極の作製において、アセチレンブラックの配合比を黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対して25.0重量部にすること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0059】(実施例6) 非水電解液未含浸の負極の作製において、アセチレンブラックの代わりに50%粒径D<sub>50</sub>が4.0μmで、BET法による比表面積が16.0m<sup>2</sup>/gである鱗片状人造黒鉛を用いること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0060】(実施例7) 非水電解液未含浸の負極の作製において、鱗片状人造黒鉛の配合比を黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対して4.0重量部にすること以外は、前述した実施例6と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0061】(実施例8) 非水電解液未含浸の負極の作製において、鱗片状人造黒鉛の配合比を黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対して10.0重量部にすること以外は、前述した実施例6と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0062】(実施例9) 非水電解液未含浸の負極の作製において、鱗片状人造黒鉛の配合比を黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対して20.0重量部にすること以外は、前述した実施例6と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0063】(実施例10) 非水電解液未含浸の負極の作製において、鱗片状人造黒鉛の配合比を黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対して25.0重量部にすること以外は、前述した実施例6と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0064】(実施例11) 以下に説明する非水電解液未含浸の負極を用いること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0065】前述した実施例1で説明したのと同様な黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維100重量部に対して実施例1で説明したのと同様なアセチレンブラック3.0重量部及び前述した実施例6で説明したのと同様な鱗片状人造黒鉛7.0重量部を添加し、この混合粉末5.8重量%と、VdF-HFPの共重合体粉末17重量%と、DBP25重量%とをアセトン中で混合し、ペーストを調製した。得られたペーストをPETフィルム上に塗布し、シート化した。得られた負極シートを銅製エキスパンドメタルの両側に配置し、熱ロールプレスを施すことにより非水電解液未含浸の負極を作製した。なお、前記銅製エキスパンドメタルは、負極端子としての帯状の延出部を有する。

【0066】(比較例) 以下に説明する非水電解液未含浸の負極を用いること以外は、前述した実施例1と同様

にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0067】前述した実施例1で説明したのと同様な黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維5.8重量%と、VdF-HFPの共重合体粉末1.7重量%と、DBP2.5重量%とをアセトン中で混合し、ペーストを調製した。得られたペーストをPETフィルム上に塗布し、シート化した。得られた負極シートを銅製エキスパンドメタルの両側に配置し、熱ロールプレスを施すことにより非水電解液未含浸の負極を作製した。なお、前記銅製エキスパンドメタルは、負極端子としての帯状の延出部を有する。

【0068】得られた実施例1～11及び比較例の二次電池について、0.5Cで、充電終止電圧が4.2Vの定電流定電圧充電を行い、0.5Cで、放電終止電圧が2.8Vの定電流放電を行う充放電サイクルを300サイクル施し、1サイクル目及び300サイクル目の放電容量を測定し、1サイクル目に対する300サイクル目の容量維持率を算出し、これらを下記表1に示す。

### 【0069】

【表1】

	黒鉛系粒状炭素材料 (鱗片状人造黒鉛) (重量部)	カーボンブラック (アセチレンブラック) (重量部)	初期容量 (mAh)	300サイクル後 放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例1	—	0.5	114.0	86.6	76.0
実施例2	—	4.0	110.0	96.8	88
実施例3	—	10.0	104.3	92.8	89
実施例4	—	20.0	95.1	86.5	91
実施例5	—	25.0	92.0	74.5	81
実施例6	0.5	—	114.6	86.0	75.0
実施例7	4.0	—	114.6	96.3	84
実施例8	10.0	—	114.3	99.4	87
実施例9	20.0	—	114.1	97.0	85
実施例10	25.0	—	114.6	91.7	80
実施例11	7.0	3.0	111.0	97.1	87.5
比較例	—	—	114.6	73.9	64.5

【0070】表1から明らかなように、平均繊維長が1.0～1.00μmで、平均繊維径が2～4.0μmで、比表面積が0.5～2.5m<sup>2</sup>/gである黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維と、カーボンブラック及び/またはリチウムイオンを吸蔵・放出し、50%粒径D<sub>50</sub>が2.0～2.5μmで、かつ比表面積が0.5～20.0m<sup>2</sup>/gである黒鉛系粒状炭素材料とを含む負極を備えた実施例1～11の二次電池は、初期容量が高く、かつ300サイクル後の容量維持率を向上できることがわかる。

【0071】これに対し、前述した特定条件を満たす黒鉛系メソフェーズピッチ炭素繊維のみを活物質とする負極を備えた比較例の二次電池は、初期容量及び300サイクル後の容量維持率が実施例1～11の二次電池に比べて劣ることがわかる。

【0072】なお、前述した実施例では、正極、電解質層、負極、電解質層、正極という順番で積層した5層構造のユニットセルを備えるポリマーリチウム二次電池を例にして説明したが、積層構造はこのような5層に限らず、例えば、正極、負極及び電解質層を1枚ずつ使用

し、3層構造にしても良い。

### 【0073】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、活物質が効率良く充填された負極を備え、高容量で、長寿命なポリマーリチウム二次電池を提供することができる。

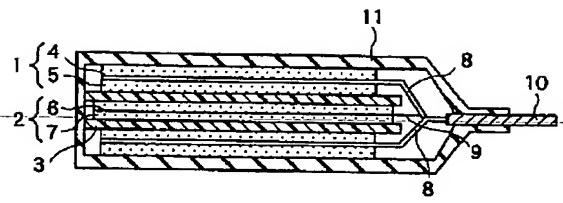
### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るポリマーリチウム二次電池を示す断面図。

### 【符号の説明】

- 1…正極、
- 2…負極、
- 3…電解質層、
- 4…正極集電体、
- 5…正極層、
- 6…負極集電体、
- 7…負極層、
- 11…外装フィルム。

【図1】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H003 AA02 AA04 AA07 BB02 BC01  
BC02 BD02 BD05  
5H014 AA02 BB01 BB05 BB06 BB08  
EE01 EE05 EE07 EE08 HH01  
HH06 HH08  
5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05  
AL06 AM01 AM02 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ12  
CJ02 CJ03 CJ04 CJ08 CJ12  
CJ13 CJ22 DJ09 DJ15 DJ16  
EJ14 HJ04 HJ05 HJ07